

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-237044

(43)Date of publication of application : 22.10.1986

(51)Int.Cl.

G01N 27/12

H01C 7/00

(21)Application number : 60-078928

(71)Applicant : HAMAMATSU PHOTONICS KK

(22)Date of filing : 12.04.1985

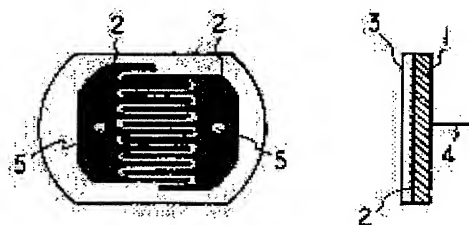
(72)Inventor : INAGAKI KUNIHIRO
SUZUKI KAE

(54) MOISTURE DETECTION ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To facilitate the detection of moisture, by providing polymer thin film on a substrate electrode for an amine dielectric body subjected to a quaternary treatment of amino group in a plasma polymer formed by a plasma polymerization.

CONSTITUTION: A leader line 4 is connected to a comb-shaped electrode 2 formed on the surface of an insulated substrate 1. A polymer thin film 3 is formed on the surface of the electrode 2 and the surface of the substrate 1 for an amine dielectric subjected to quaternary treatment of an amino group in a plasma polymer formed by plasma polymerization. With such an arrangement, the resistance value or the capacity value between electrode 2 varies corresponding to the changes in the moisture in the atmosphere. This facilitate the detection of moisture.



⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-14863

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成5年(1993)2月26日

G 01 N 27/12

K
M7363-2J
7363-2J

発明の数 2 (全5頁)

⑬ 発明の名称 湿度検出素子およびその製造方法

⑯ 特 願 昭60-78928

⑰ 公 開 昭61-237044

⑱ 出 願 昭60(1985)4月12日

⑲ 昭61(1986)10月22日

⑲ 発 明 者 稲 垣 訓 宏 静岡県浜松市鳴江1丁目37番地の7号

⑲ 発 明 者 鈴 木 か ゑ 静岡県浜松市笠井新田町383の1

⑲ 出 願 人 浜松ホトニクス株式会 静岡県浜松市市野町1126番地の1
社

⑲ 代 理 人 弁理士 井ノ口 壽

審 査 官 柏 崎 康 司

⑲ 参 考 文 献 特開 昭59-142447 (JP, A) 特開 昭59-67445 (JP, A)

特開 昭59-91351 (JP, A)

1

2

⑲ 特許請求の範囲

1 絶縁基板と、

前記基板上に形成された平面パターン電極と、
前記電極上にプラズマ重合によつて形成された
プラズマポリマー中のアミノ基の4級化処理が行
われたアミンの誘導体のポリマーの薄膜とからな
り、

前記薄膜の前記電極間の抵抗値または容量値が
雰囲気湿度の変化に対応して変わることにより
湿度を検出するように構成した湿度検出素子。

2 前記絶縁基板は、セラミック基板またはパイ
レックス基板である特許請求の範囲第1項記載の
湿度検出素子。

3 平面パターン電極は、櫛歯状の電極である特
許請求の範囲第1項記載の湿度検出素子。

4 前記アミンの誘導体のポリマーの薄膜はビス
ジメチルアミノメチルビニルシランのプラズマ重
合膜である特許請求の範囲第1項記載の湿度検出
素子。

5 絶縁性基板の平面に平面パターン電極を形成
する工程と、

前記平面パターン電極を形成した基板を反応管
に入れてモノマーガスを導入して放電によるプラ
ズマ重合により、アミノ基を有するシリコンポリ

マーを形成するプラズマ重合工程と、

前記ポリマーの薄膜を形成した基板をアルキル
ハロゲン雰囲気に入れてシリコンポリマー中のア
ミノ残基の4級化処理を行う工程から構成した湿
度検出素子の製造方法。

⑲ 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はアミノ基の4級化処理が行われたアミ
ンの誘導体のポリマーの薄膜の電気的特性が雰
気湿度により変化することを利用した湿度検出
素子およびその製造方法に関する。

(従来の技術)

露点湿度計や、水分の絶対量を測定する装置が
知られている。

また多孔質の材料に水分が吸収されることによ
り変化その材料と水分により形成される物体
の電気的特性を測定することにより湿度を推定す
る装置等が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

前述した装置はいずれも形状が大きいとか、測
定に時間を要する等の問題がある。

本発明の目的は、感湿性を有し、かつ超薄膜の
高分子フィルムを利用して、小形で応答特性の優
れた湿度検出素子およびその製造方法を提供する

ことにある。

(問題点を解決するための手段)

前記目的を達成するために、本発明による湿度検出素子は、絶縁基板と、

前記基板上に形成された平面パターン電極と、
前記電極上にプラズマ重合によつて形成された
プラズマポリマー中のアミノ基の4級化処理が行
われたアミンの誘導体のポリマーの薄膜とからな
り、

前記薄膜の前記電極間の抵抗値または容量値が
雰囲気湿度の変化に対応して変わることにより
湿度を検出するように構成されている。

また前記検出素子を製造する方法は、絶縁性基
板の平面に平面パターン電極を形成する工程と、

前記平面パターン電極を形成した基板を反応管
に入れてモノマーガスを導入して放電によるプラ
ズマ重合により、アミノ基を有するシリコンポリ
マーを形成するプラズマ重合工程と、

前記ポリマーの薄膜を形成した基板をアルキル
ハロゲン雰囲気に入れてシリコンポリマー中のア
ミノ残基の4級化処理を行う工程から構成されて
いる。

(実施例)

以下、図面等を参照して本発明をさらに詳しく
説明する。

第1図は本発明による湿度計の実施例を示す平
面図および断面図である。

なお断面図は層構造の理解を容易にするために
厚さ方向を誇張して示してある。

基板1としてリード線用の貫通孔を有するセラ
ミック基板を用いる。

前記絶縁基板1の表面に形成された櫛歯状の電
極2、2には、銅性の引出し線4、4が導電性接
着材5、5により接続され、引出し線4、4は貫
通孔を介して裏面に引き出されている。

前記電極2、2の表面および基板1の表面にア
ミノ基の4級化処理が行われたアミンの誘導体の
ポリマーの薄膜3が形成されている。

前記構成の湿度検出素子の細部の構成をその製
造方法とともに詳しく説明する。

(基板の準備工程)

表面の形状が略(8.2mm×7.0mm)で厚さが、3.0mm
で、引出し線用の貫通孔を有する絶縁性セラミッ
ク基板を用意する。

前記基板を硫酸、H₂O₂混合液で洗浄し、その
後酸性成分の無くなるまで流水でよく洗浄する。
その後、100℃で2時間以上乾燥させる。

(電極形成の工程)

第2図Aに櫛歯状電極の形状の実施例パターン
を示し、同図Bにその一部を拡大して示してあ
る。

電極の櫛歯に相当する金属部分の幅(拡大部に
示すa)は0.13mm、櫛歯間の間隔(拡大部に示す
b)は0.19mmである。この0.19mmの部分を引き伸
ばすと略42mmとなる。

前記形状の電極を前記基板1の温度を120℃に
保つて金を蒸着して形成した。

なおこの実施例では金属極としたが、InO₂の
薄膜を利用することができる。

長期間の使用を目的とする場合には、InO₂の
薄膜のほうが適していると思われる。

(リード線等の接続工程)

前記基板の貫通孔に銅性のリード線4、4を挿
入して、前記電極に導電性接着材で接続固定す
る。

(アミンの誘導体のポリマーの薄膜の形成工程)

第3図はポリマーの薄膜の形成に利用される反
応装置を示すシステム図である。

反応管10の本体部の直径は35mmで長さは略
300mmであり、前述のようにして電極が形成され
た基板を反応管の中心に配置したガラス板に並べ
て配置しておく。

反応管10の一端にコイルが巻回されている。
このコイルに高周波発生源7から13.56MHzの高
周波電流を供給することにより、内部のモノマー
ガスに、高周波によるグロー放電を行わせること
ができる。

まず、反応管10を拡散ポンプ15、ロータリ
ポンプ16等により約0.13Paまで減圧しアルゴン
ガスを吹き込み、高周波出力25Wで10分間アルゴ
ンエッチングを行い、反応管10の壁に吸着され
ているガスなどを除去する。なお、反応管10内
の圧力は真空計11により監視されている。アル
ゴンガスは供給源17からバルブ18を介して供
給される。

再び、反応系を0.13Paに減圧し、0.7~3.3Paで
モノマーとしてビスジメチルアミノメチルビニル
シラン(C₇H₁₅N₂Si)を、モノマー供給源6から

5

バルブ 8 等を介して反応管 10 内に吹き込み高周波出力 25W で 1 時間重合を行った。

重合を終了後、アルゴンガスを 10 分間吹き込み、反応管内のモノマーガスおよびラジカルの消去を行った後、1.3Pa にしたポリマーの薄膜の形成されたセラミック板を取り出す。

前記ポリマーの薄膜の構造は元素分析によれば、 $C_{3.5}H_{14.0}N_{1.2}O_{2.2}Si$ 、などである。生成フィルム（薄膜）は透明で無色に近い淡黄色である。拡大して観測したところ、平坦でピンホール等の存在は認められなかった。

（アミン基の 4 級化処理）

前述のようにして、形成されたアミンの誘導体のプラズマポリマーのアミノ基の 4 級化処理を行う。

前述のようにしてポリマーの薄膜が形成された素子をオートクレーブに入れ、脱気後メチルブロマイド (CH_3Br) ガスを飽和蒸気圧 (20℃で $2 \times 10^5 Pa$) まで満たし、48 時間 50℃に保ち CH_3Br のフィルム中へのドーブ処理を行い湿度検出素子を形成する。

なお、前記のようにして CH_3Br がドーブされたポリマー中には N^+ グループが存在することを IR スペクトル構造確認により確かめた。

次に以上のようにして製造された検出素子の特性を説明する。

第 4 図は前述のようにして製造された複数種の湿度検出素子の抵抗値と容量値の湿度に対する変化を示すグラフである。

なお以下の数値は 40℃における数値である。薄膜の厚さが 29500 Å の湿度検出素子の抵抗値の変化を記号 ◆ の示す曲線で、同じく容量の変化を記号 ◇ の示す曲線により示す。

薄膜の厚さが 14000 Å の湿度検出素子の抵抗値の変化を記号 ▲ の示す曲線で、同じく容量の変化を記号 △ の示す曲線により示す。

参考までに、薄膜の厚さが 14000 Å で前述した CH_3Br のフィルム中へのドーブ処理を行わなかった素子の抵抗値の変化を記号 ● の示す曲線で、同じく容量の変化を記号 ○ の示す曲線により示す。

第 4 図に示すように、 CH_3Br ドーブを行わない参考例の素子 (—●—) は相対湿度 90% で $10^7 \Omega$ と高抵抗を示す。同じ厚さの CH_3Br ドーブ

6

フィルム (—◆—) は、相対湿度 20% で $9 \times 10^5 \Omega$ であり、湿度の増加に従ってその抵抗を下げ、90% では $3.2 \times 10^2 \Omega$ と、3 桁以上の抵抗値の変化が得られている。

また、厚さを約 1/2 にしたもの (—▲—) は相対湿度 20% で $2 \times 10^6 \Omega$ 、90% で $1.2 \times 10^4 \Omega$ と抵抗が増加している。相対湿度に対する変化は同種の傾向を示す。

(—○—) は参考例の容量変化を示す。相対湿度の増加に対応して、容量の増加が見られるがその変化の割合は、 CH_3Br のフィルム中へのドーブ処理を行ったものに比較して少ない。

本発明による湿度検出素子は応答性においても優れている。

湿度を上昇する方向で 50% → 90% で 5 秒以内で略満足すべき抵抗値に達し、湿度を下降する方向で、90% → 40% では、22 秒以内で満足すべき抵抗値に到達することが確認されている。

本発明による湿度検出素子には若干のヒステリシスがある。

第 5 図に前記湿度検出素子のヒステリシス特性を示す。

相対湿度の大きい所で 1% 以下の指示差が見られるが実用に際してほとんど問題にならない。

また前述した湿度検出素子で、前記電極を InO_2 にしたものを、40℃で相対湿度 40% の雰囲気内に 1.5 年程度放置して置いた後に抵抗値を測定したところ、実質的な抵抗値の変化は認められなかった。

（発明の効果）

以上説明したように、本発明による湿度検出素子は、絶縁基板上に平面パターン電極を形成し、その表面にアミノ基の 4 級化処理が行われたアミンの誘導体のプラズマポリマーの薄膜を形成してある。

検出素子自体は極めて小形である。

相対湿度の変化に対して電極間で広範囲な電気的特性の変化が得られ、この電気的特性変化を測定することにより、相対湿度を検出することができる。

応答速度も従来の湿度計よりも速く、十分な耐久性をもつから、製造過程における湿度検出素子として広い応用が期待できる。

7

8

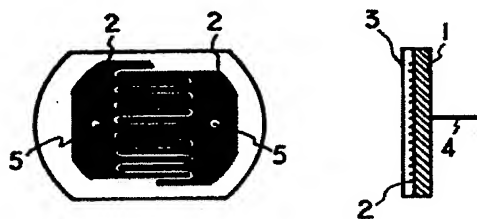
図面の簡単な説明

第1図は本発明による湿度検出素子の実施例を示す平面図および断面図である。第2図は本発明による湿度検出素子の電極の実施例の形状を示す平面図および一部拡大図である。第3図は薄膜を形成する反応装置の実施例を示す略図である。第4図は湿度検出素子の電気的特性の変化を示すグラフである。第5図は前記湿度検出素子のヒステ

リシス特性を示すグラフである。

1……基板、2……電極、3……薄膜、4……リード線、5……導電性接着材、6……モノマー源、7……高周波発生源、8, 18……バルブ、10……反応管、11……真空計、12……コールドトラップ、15, 16……真空ポンプ、18……アルゴン源。

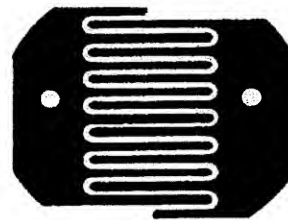
第1図



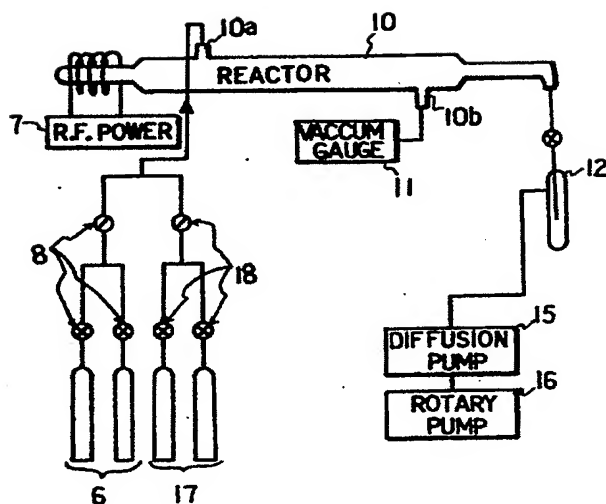
第2図

(A)

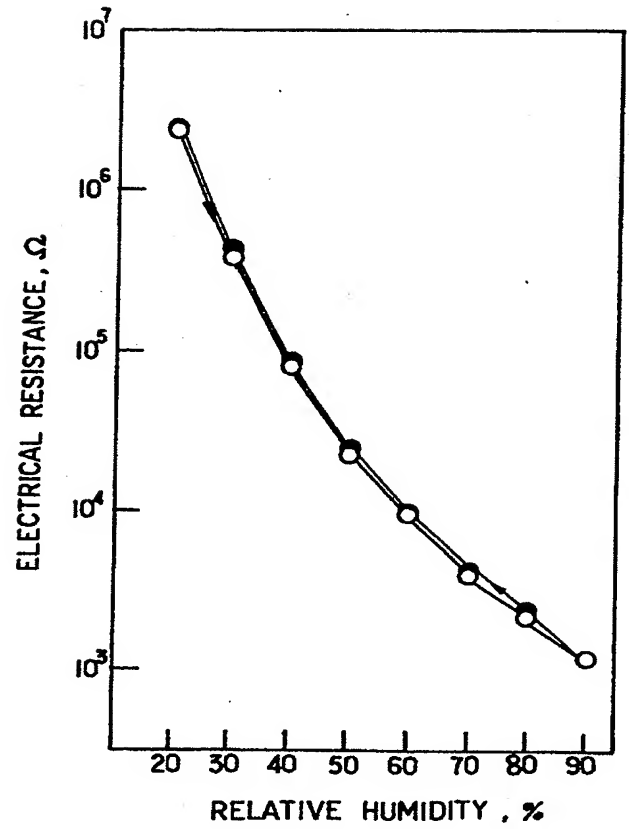
(B)



第3図



第 5 図



第 4 図

